



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 41 15 263 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 01 B 33/34
C 07 C 6/12
B 01 J 29/28
// B 01 J 29/08, 29/18

②① Aktenzeichen: P 41 15 263.8
②② Anmeldetag: 10. 5. 91
④③ Offenlegungstag: 12. 11. 92

DE 41 15 263 A 1

⑦① Anmelder:
Taiwan Styrene Monomer Corp., Taipei/T'ai-pei, TW

⑦④ Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae. E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
Wang, Ikai, Hsinchu, TW; Tsai, Tseng-Chang, Putai
Town, Ciayi Hsien, TW

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Diisopropylbenzolen durch Disproportionierung von Cumol über
Beta-Zeolith

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Disproportionie-
rung von Cumol, um so Diisopropylbenzole in Anwesenheit
von einem Beta-Zeolith-Katalysator herzustellen, worin der
Beta-Zeolith durch Abscheiden von Quarz modifiziert ist.

DE 41 15 263 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diisopropylbenzolen, insbesondere ein Verfahren zur Disproportionierung von Cumol zur Herstellung von Diisopropylbenzolen.

Diisopropylbenzole, insbesondere die m- und p-Isomere, sind wichtige Zwischenstufen zur Herstellung von Antioxidantien, Stabilisatoren, Photoentwicklern und Polycarbonaten. Sie können außerdem dehydrogeniert werden, um Isopropenylbenzole herzustellen, die eine Struktur besitzen, die ähnlich den Strukturen in der Familie der Styrole ist. Nach einem Artikel von A. Covin und J. Muse, mit dem Titel "Polymers from Diisopropylbenzene", Chemtech. 500 (1986), sind die Diisopropenylbenzole noch vielversprechendere Zwischenprodukte als die Styrole, was auf ihre größere Vielseitigkeit in strukturellen Modifikationen zurückzuführen ist. Es wurden viele Anwendungsmöglichkeiten für Diisopropylbenzole entwickelt, einschließlich technischer Kunststoffe, Epoxiharze und Polyurethanen. Deshalb hat das Studium der Herstellung von Diisopropylbenzolen immer größere Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Diisopropylbenzole lassen sich auf zwei Arten herstellen. Die erste Methode ist die Propylierung von Benzol über Katalysatoren wie Friedel-Crafts-, ZSM-5- und ZSM-12-Katalysatoren. Die zweite Methode ist die Disproportionierung von Cumol, in der 2 Mol Cumol in Anwesenheit eines Katalysators in 1 Mol Benzol und 1 Mol Diisopropylbenzol übergeführt werden. Im allgemeinen hat die Disproportionierung eine größere Reaktionsselektivität als die Alkylierung.

Im UdSSR-Patent 1 92 190 (1964) wird ein Verfahren zur Herstellung von Diisopropylbenzolen beschrieben, in dem die Disproportionierung von Cumol in Anwesenheit eines AlCl_3 -Katalysators durchgeführt wird. Der AlCl_3 -Katalysator hat nicht nur eine geringe Selektivität gegenüber m- und p-Isomeren, sondern er wirft auch Probleme der Umweltverschmutzung auf.

In der US-PS 37 80 123 wird die Disproportionierung von Alkylbenzolen beschrieben, worin die Alkylbenzole in Gegenwart eines Katalysators disproportioniert werden, der zusammengesetzt ist aus Wasserstoff-Mordenit, Tonerde und einem Sulfid eines Metalls der Gruppe VIII.

W. W. Kaeding lehrt in seinem Artikel mit dem Titel "Shape-Selective Reactions with Zeolithe Catalysts VII. Alkylation and Disproportion of Cumene to Produce Diisopropylbenzenes" J. Catal. 120, 409 (1989), die Disproportionierungsreaktion von Cumol zur Herstellung von Diisopropylbenzolen in Anwesenheit von ZSM-12. ZSM-12 hat eine bessere Selektivität in der Disproportionierungsreaktion als AlCl_3 . Die Leistung dieses ZSM-12-Katalysators ist jedoch immer noch nicht zufriedenstellend.

In der US-PS 33 08 069 wird zum ersten Mal ein Beta-Zeolith-Katalysator mit folgender berechneter Zusammensetzung beschrieben:



worin X kleiner als 1,

Y größer als 5 und weniger als 100,

W bis zu ungefähr 4 ist und

TEA ein Tetraethylammoniumion darstellt.

In der US-PS 46 15 997 wird eine Methode zur Herstellung von Hydroisomerisierungs-Zeolith-Katalysatoren beschrieben, die ein fein verteiltes Edelmetall enthalten, für die Beta-Zeolith verwendet wird.

In der US-PS 48 91 458 wird ein Flüssigphasenalkylierungs- oder Transalkylierungsprozeß unter Verwendung von Beta-Zeolith beschrieben, worin Polyalkylbenzole einschließlich Diisopropylbenzolen hergestellt werden durch In-Kontakt-Bringen von einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit einem C_2 - C_4 -Olefin als alkylierendem Agens in Anwesenheit von Beta-Zeolith.

Es wird allgemein angenommen, daß ein mit Dampf vorbehandelter Zeolith-Y-Katalysator ein höheres Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ besitzt als der ursprünglich synthetisierte Zeolith Y. In der US-PS 32 92 192 wird beispielsweise angenommen, daß der mit Dampf vorbehandelte Zeolith Y eine höhere Säurestärke aufweist und zur Verminderung der Koks-Bildung führt.

Einer der Erfinder der vorliegenden Erfindung, Ikai Wang, und sein Mitarbeiter Ching-Lan Ay beschreiben in ihrem Artikel mit dem Titel "Selectivation of p-Dialkylbenzene with In-Situ Vapor Phase Modification of HZSM-5" 9th. Int. Congr. Catal. (1987), pp. 324-331, HZSM-5-Katalysator mit abgeschiedenem Silicium, der in verschiedenen Reaktionen zur Herstellung von p-Dialkylbenzolen verwendet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen modifizierten Beta-Zeolith-Katalysator zur Verfügung zu stellen, der in der Cumol-Disproportionierungsreaktion zur Herstellung von Diisopropylbenzolen eine verbesserte Stabilität aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein verbesserter Beta-Zeolith-Katalysator zur Verfügung gestellt wird oder dadurch gekennzeichnet ist, daß der Beta-Zeolith pro Gramm 0,001 bis 0,5 g abgelagertes SiO_2 enthält.

Der die Ablagerungen enthaltende Beta-Zeolith ist vorteilhafterweise vom kationischen Typ in seiner hydrogenierten Form, und das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnis beträgt mindestens 10, vorzugsweise liegt es im Bereich von 10 bis 200.

Ein geeignetes Verfahren zur Modifizierung des Beta-Zeolithen durch Ablagerung von Silicium umfaßt, daß der Beta-Zeolith einem verdampften Ortho-Silicat der Formel $\text{Si}(\text{OR})_4$ ausgesetzt wird, worin R eine Alkylgruppe mit 1-5 C-Atomen ist, so daß eine ausreichende Menge des Ortho-Silicats in dem Beta-Zeolith adsorbiert wird, und daß dieser Zeolith an Luft bei einer Temperatur von 400 bis 600°C 2 bis 48 h lang calciniert wird.

Der modifizierte Beta-Zeolith-Katalysator ist im Cumol-Disproportionierungsverfahren zur Herstellung von Diisopropylbenzolen einsetzbar und besitzt eine verbesserte Stabilität, ohne seine gute Disproportionierungs-

Selektivität zu kompensieren. Das Verfahren umfaßt die Umsetzung einer Beschickung, die Cumol enthält, in Anwesenheit des verbesserten Beta-Zeolith-Katalysators bei einer Temperatur von 90–250°C.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung beschreiben in ihrer abhängigen Anmeldung ein Verfahren zur Disproportionierung von Cumol zur Herstellung von Diisopropylbenzolen, das die katalytische Umsetzung einer Cumol enthaltenden Beschickung bei Temperaturen von 90–250°C in Anwesenheit eines Beta-Zeolith-Katalysators umfaßt. In dieser Cumol-Disproportionierungsreaktion werden 2 mol Cumol miteinander umgesetzt, was zur Bildung von je 1 mol Diisopropylbenzol und Benzol führt.

Im Vergleich mit anderen Katalysatoren weist Beta-Zeolith eine wesentlich höhere Aktivität, eine bessere Selektivität und Stabilität auf. Nichtsdestoweniger zeigen Zeolithe bei der Disproportionierung von Monoalkylbenzolen im allgemeinen Deaktivierungsprobleme. Was die kommerzielle Handhabung betrifft, sollte die katalytische Stabilität von Beta-Zeolith gesteigert werden.

Erfindungsgemäß wird der Beta-Zeolith durch Ablagerung von Quarz (Silica (SiO₂)) modifiziert, um seine Stabilität in der Cumol-Disproportionierungsreaktion zu steigern. Eine geeignete Menge an Quarzablagerung ist 0,001 bis 0,5 g Quarz pro g Beta-Zeolith.

Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Beta-Zeolith ist ein bekanntes synthetisches kristallines Alumosilikat, das ursprünglich in den US-Patenten 33 08 069 und Re 28 341 beschrieben wurde, auf die in bezug auf weitere Einzelheiten des Zeolithen, seine Herstellung und Eigenschaften verwiesen wird.

Der Beta-Zeolith hat in der Form, wie er hergestellt wird, die folgende Zusammensetzung:



worin X kleiner als 1, Y größer als 5 und kleiner als 100, W bis zu 4 ist und TEA ein Tetraethylammoniumion darstellt. Diese Patentschriften lehren auch, daß beim Erhitzen des Produkts auf Temperaturen in einem ungefähren Bereich von 204 bis 927°C (400 bis 1700°F) das Tetraethylammoniumion einen Abbau zu einem Wasserstoffion erfährt. Außerdem kann das Natrium unter Verwendung von Austauschtechniken durch ein anderes Metall oder ein Wasserstoffion ersetzt werden.

Yashima et al. zeigen in ihrem Artikel mit dem Titel "Transalkylation of Toluene with Trimethylbenzene on Synthetic Zeolites" J. Jpn. Petrol. Inst. 15, 487–492 (1972), daß in einer Transalkylierungs-Studie über Zeolith Y und Mordenit die Wasserstoff-Form die größte Aktivität unter verschiedenen Formen von Kationen in den Zeolithen entfaltet. Außerdem wird in der obengenannten US-PS 48 91 458 auch festgestellt, daß der Beta-Zeolith in seiner Wasserstoff-Form in Bezug auf eine hohe katalytische Aktivität überlegen sein sollte. Deshalb wird angenommen, daß unter verschiedenen Formen des Kations in dem in dieser Erfindung verwendeten Beta-Zeolithen die Wasserstoff-Form eine bessere katalytische Aktivität haben wird.

Ein geeignetes Verfahren zur Modifizierung des Beta-Zeoliths durch Quarzabscheidung umfaßt, daß der Beta-Zeolith einem verdampften Ortho-Silikat der Formel Si(OR)₄ ausgesetzt wird, worin R eine Alkylgruppe mit 1–5 C-Atomen ist, so daß eine ausreichende Menge des Ortho-Silikats in den Beta-Zeolith adsorbiert wird und daß dieser Zeolith an Luft bei einer Temperatur von 400–600°C 2 bis 48 h, vorzugsweise bei einer Temperatur von ungefähr 450°C ungefähr 6 h lang calciniert wird. Die Menge des abgeschiedenen Quarzes auf dem Beta-Zeolith kann kontrolliert werden durch Variation der Aussetzungs-Temperatur und der Aussetzungs-Zeit.

Jedes Lösungsmittel, das verdampft werden kann und bei der Aussetzungs-Temperatur nicht reaktiv ist, kann mit dem Ortho-Silikat gemischt werden. Dieses Lösungsmittel dient nicht nur als Verdünner, sondern auch als interner Standard für die Berechnung der Quarzabscheidung. Zusätzlich können Wassermoleküle in Konkurrenz zu dem Si(OR)₄ auf der aktiven Oberfläche des Beta-Zeolith adsorbiert werden, die diese teilweise hydrolysieren und so die Zersetzung von Si(OR)₄ katalysieren. Dies würde zu einer gleichmäßigeren Abscheidung von Quarz auf dem Beta-Zeolith führen. Deshalb wird vorzugsweise ein Alkohol, aus dem durch Hydratisierung bei der Umsetzungstemperatur in situ Wassermoleküle entstehen, mit dem Ortho-Silikat gemischt.

Die Disproportionierungsreaktion von Cumol zur Herstellung von Diisopropylbenzolen unter Verwendung von Beta-Zeolith wird bei einer Temperatur von 100–180°C durchgeführt. Der Druck hat einen geringeren Einfluß auf die Reaktion. Normalerweise wird die Reaktion bei ungefähr 1,01 bis 10,13 bar (1 bis 10 atm), bevorzugt bei Atmosphärendruck ausgeführt. Die Reaktion kann in einer Atmosphäre ablaufen, zu der kein zusätzliches Gas eingeleitet wird, wodurch ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden kann. Es kann jedoch zusätzlich Stickstoff oder Wasserstoff in das Reaktorsystem eingebracht werden. Geeignete molare Verhältnisse des zugesetzten Stickstoffs oder Wasserstoffs zu der Cumol-Beschickung liegen zwischen 0,05 und 10.

Jedes in diesem Fachgebiet bekannte Reaktorsystem kann für die vorliegende Erfindung verwendet werden. Bei einer der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird ein kontinuierlich betriebenes Festbett-Reaktorsystem verwendet und die Cumol-Beschickung wird in den Festbett-Reaktor in der Gewichts-Raumdurchsatzgeschwindigkeit pro Stunde (weight hourly space velocity (WHSV)) von 0,20 bis 50, vorzugsweise von 2,8 bis 3,4 gh⁻¹gkat⁻¹ zugeführt.

Details der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

Herstellung der Katalysatoren Beta-Zeolith, ZSM-5, H-Mordenit und Zeolith HY

Beta-Zeolith wurde über eine Hydrothermal-Synthese aus einer Mischung von SiO₂, Al₂O₃, NaOH, Tetraethylammonium und Wasser gemäß des von Waldinger et al. in der US-PS 33 08 069 beschriebenen Verfahrens hergestellt. Die festen Produkte jeder Herstellung wurden filtriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht bei

120°C getrocknet. Die Produkte wurden dann mit Hilfe eines Siemens D-500-X-Ray-Diffraktometers als Beta-Zeolith identifiziert. Das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnis der Produkte wurde über die Verwendung eines induktiv kuppelnden Plasmas (inductive coupling plasma) zu 15,3 bestimmt.

Die getrockneten Produkte wurden an Luft in 4 h bei 450°C calciniert. Ionenaustauschprozesse, umfassend

1. In-Kontakt-Bringen der Feststoffe mit 1 N Ammoniumnitratlösung bei 80°C in einem Verhältnis von Feststoff zu Lösung von 1 : 20 (Gewichtsverhältnis) über 8 h,
2. Filtrieren der Feststoffe und
3. Waschen der Feststoffe mit heißem entionisierten Wasser

wurden sechsmal wiederholt. Der Feststoff, in dem NH_4^+ -Ionen ausgetauscht worden waren, wurde dann über Nacht bei 120°C getrocknet und an Luft für 4 h bei 450°C calciniert. Der in der Wasserstoff-Form vorliegende Beta-Zeolith wurde dann pelletiert und zu Teilchen von 12 bis 20 mesh zerkleinert.

Beispiel 2

Disproportionierungsreaktion von Cumol

Die Reaktionen wurden in einem kontinuierlich betriebenen Festbett-Reaktor-System durchgeführt. Mischungen von 2,54 g von 12 bis 20 mesh Zeolith und 4,65 g Keramik wurden in den Reaktor gepackt und an Luft für 6 h bei 450°C aktiviert. Der Reaktor wurde dann durch Stickstoffgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur gekühlt.

Cumol (Jassen Chemica) wurde mit Hilfe einer Dosierpumpe in den Reaktor eingebracht. Gleichzeitig wurde Stickstoff in einem Mol-Verhältnis Stickstoff/Cumol von 0,19 in den Reaktor eingeführt.

Reaktionsprodukte wurden in Intervallen von 15 min entnommen und mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen 5890, der mit einer Dimethylsiloxan-Kapillarsäure HP Ultra 1 ausgestattet war, analysiert. Die Reaktionsergebnisse und -bedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt, in der die Umwandlung von Cumol, X_c , und die Selektivität der Disproportionierung, S_D , wie folgt definiert sind:

$$X(\text{Gew.-%}) = 100\% - (\text{Cumol, Gew.-%})_p$$

$$S_D(\text{mol/mol}) = \frac{2 \cdot [(\text{DPB, Gew.-%})_p / 162]}{(X_c / 120)}$$

worin $(\text{Cumol, Gew.-%})_p$ und $(\text{DPB, Gew.-%})_p$ die Zusammensetzung von Cumol bzw. Dipropylbenzol (DPB) im Reaktorablauf bedeuten.

Beispiel 3

Disproportionierungsreaktion von Cumol an verbessertem Beta-Zeolith

Derselbe Reaktor wie in Beispiel 2 verwendet, wird mit einer Mischung aus 2,54 g Beta-Zeolith aus Beispiel 1 und 4,65 g Keramik bestückt und bei 450°C für 6 h an Luft aktiviert. Der Reaktor wird dann auf die Modifikationstemperatur durch Zufuhr von Stickstoffgas abgekühlt. Eine Lösung von Tetraethyl-Ortho-Silicat (TEOS) mit der folgenden Zusammensetzung wurde in den Reaktor eingeführt:

Komponenten	Zusammensetzung, Gew.-%
Methanol	45,0
Toluol	48,0
Wasser	2,0
TEOS	5,0

Die Modifizierungsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Der Reaktorablauf wird gesammelt und mit einem Gaschromatographen, wie er in Beispiel 2 verwendet wird, analysiert. Da Toluol unter 200°C nicht reaktiv ist, kann es als Verdünnung und ebenso als interner Standard für die Berechnung der TEOS-Konversion dienen. Die Menge an Quarzabscheidung (SiO_2) Z, wurde durch die nachstehende Gleichung bestimmt.

$$(\text{SiO}_2)_Z = \text{WHSV} \cdot \frac{\tau}{60} \cdot \frac{60}{208} \cdot \left[(\text{TEOS, Gew.-%})_F - (\text{Toluol, Gew.-%})_F \cdot \frac{(\text{TEOS, Gew.-%})_P}{(\text{Toluol, Gew.-%})_P} \right]$$

mit

τ : Modifikationszeit, min;

(TEOS-Gew.-%)_F: TEOS-Zusammensetzung in der Modifikations-Bestückung, Gew.-%;
 (TEOS, Gew.-%)_P: TEOS-Zusammensetzung nach der Modifikation, Gew.-%;
 (Toluol, Gew.-%)_F: Toluol-Zusammensetzung in der Modifikations-Bestückung,
 Gew.-%; (Toluol, Gew.-%)_P: Toluol-Zusammensetzung nach der Modifikation, Gew.-%
 WHSV: Gewichts-Raumdurchsatzgeschwindigkeit pro Stunde der gesamten Modifikations-Beschickung, g
 gkat⁻¹ k⁻¹. 5

Nach der Modifikationsprozedur wurde Luft eingeblasen, um den modifizierten Beta-Zeolith für 6 h bei 450°C zu calcinieren. Der Reaktor wurde dann durch Stickstoffgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt. Die Verfahrensschritte nach Beispiel 2 wurden mit dem Unterschied wiederholt, daß der nun verwendete Beta-Zeolith-Katalysator durch Quarzablagerung modifiziert war. Die Reaktionsbedingungen und -ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. 10

Tabelle 1

Auswirkungen der Quarz-Ablagerung auf die Katalysatorleistung von Beta-Zeolith 15

	Katalysatoren nicht modifiziert				
	1	2	3	4	
SiO ₂ , g/gkat	0,03	0,07	0,10	0,14	
Modifizierungsbedingungen					
Temperatur, °C	140	140	150	150	25
WHSV, g/h gkat	5,85	4,41	5,9	5,9	
Zeit, min	45	90	105	240	
Reaktionsbedingungen					
Temperatur, °C	143	173	174	172	30
WHSV, g/h gkat	3,4	3,2	1,3	3,4	
Umwandlung, Gew.-%	40,1	32,8	30,5	25,1	
Koks-Menge, g/gkat ²)	6,47	6,55	6,33	6,56	7,93 ³)
Stabilität					35
X ₀ , Gew.-%	100,0	74,4	55,7	35,5	25,0
α	0,23	0,20	0,25	0,08	0,01
Selektivität, mol/mol					
S _D , Mol.-%	97,6	94,7	95,4	96,1	100,0
Benzol/DPB	1,06	1,07	1,11	1,02	0,93
p/m-iiPB	0,51	0,47	0,50	0,55	2,21
Produktausbeute, Gew.-%					
Benzol	13,5	11,09	9,51	7,24	1,98
Cumol	59,88	67,18	69,52	74,95	93,90
n-Propylbenzol	0,10	0,13	0,19	0,13	—
m-iiPB	17,76	14,36	13,10	10,53	1,28
p-iiPB	8,68	6,60	6,55	5,73	2,84
Andere Aromaten	0,08	0,64	1,13	1,25	—

¹) Cumol/N₂: 14,5 mol/mol; Durchströmzeit 60 min. 50

²) Durchströmzeit: 3h.

³) Durchströmzeit: 1h.

Das Deaktivierungsverhalten von Zeolithen kann als Potenzgesetz ausgedrückt werden: 55

$$X_t = X_0 t^{-\alpha}$$

in dem X_t die Umwandlung, gemessen in der Durchströmzeit (time on stream) t ist; X₀ die anfängliche Umwandlung, extrapoliert auf eine Durchströmzeit 0, und α der Zerfallsexponent ist. Je niedriger der Wert von α ist, desto größer ist die Stabilität. 60

Die Auswirkungen der Quarzablagerung auf die Stabilität des Beta-Zeoliths ist in Tabelle 1 deutlich gezeigt. Durch die Kontrolle der Modifikationstemperatur und der Modifikationszeit können Beta-Zeolithe mit verschiedenen Mengen an abgeschiedenem Quarz erhalten werden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Modifikation durch Siliciumablagerungen die katalytische Stabilität von Beta-Zeolith steigern kann in Kompensation seiner Aktivität. Zusätzlich führt die Quarzablagerung zu einer Steigerung der Selektivität für para-Diisopropylbenzole (p-iiPB), da die Porenöffnungen im Beta-Zeolith verengt werden und seine äußere Oberfläche zerstört wird. Die Selektivität von p-iiPB wird in großem Maße gesteigert bei einer Menge an abgeschiedenem Quarz 65

von 0,14 g SiO₂/gkat, wodurch das Verhältnis von p/m-iPB auf 2,23 steigt.

Patentansprüche

- 5 1. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Diisopropylbenzolen, umfassend eine Umsetzung einer Beschickung enthaltend Cumol in Anwesenheit von Beta-Zeolith, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Beta-Zeolith pro g 0,001 – 0,5 g abgelagertes SiO₂ enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Quarzablagerung dadurch hergestellt wird, daß der Beta-Zeolith einem verdampften Ortho-Silikat der Formel Si(OR)₄ ausgesetzt wird, worin R eine Alkylgruppe mit 1 – 5 C-Atomen ist, so daß eine ausreichende Menge des Ortho-Silikats in den Beta-Zeolith adsorbiert wird, und daß dieser Zeolith an Luft bei einer Temperatur von 400 – 600°C 2 – 48 h lang calciniert wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Beta-Zeolith ein SiO₂/Al₂O₃-Mol-Verhältnis von 10 bis 150 : 1.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Beta-Zeolith in seiner Wasserstoff-Form vom Kationen-Typ ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reaktion bei Temperaturen von 90 bis 250°C ausgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reaktion unter einer Atmosphäre ausgeführt wird, der zusätzlich Stickstoffgas zugeführt wurde, und die Stickstoff/Kohlenwasserstoff-Beschickung ein Mol-Verhältnis von 0,05 bis 10 aufweist.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reaktion in einem kontinuierlichen Festbett-Reaktorsystem ausgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin die Beschickung mit einer Gewichts-Raumdurchsatzgeschwindigkeit pro Stunde von 0,2 bis 50 gh⁻¹gkat⁻¹ in den Reaktor eingespeist wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reaktion bei einem Druck von 1,01 bis 101,33 bar durchgeführt wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reaktion bei einer Temperatur von 100 bis 180°C durchgeführt wird.

30

35

40

45

50

55

60

65

German Patent No. 41 15263 A1
(Offenlegungsschrift)

Job No.: 6194-90552

Ref.: BCIT 9281-L. CLARK

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 41 15263 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁵: C 01 B 33/34
C 07 C 6/12
B 01 J 29/28
//B 01 J 29/08
29/18

Filing No.: P 41 15 263.6

Filing Date: May 10, 1991

Laid-Open Date: November 12, 1992

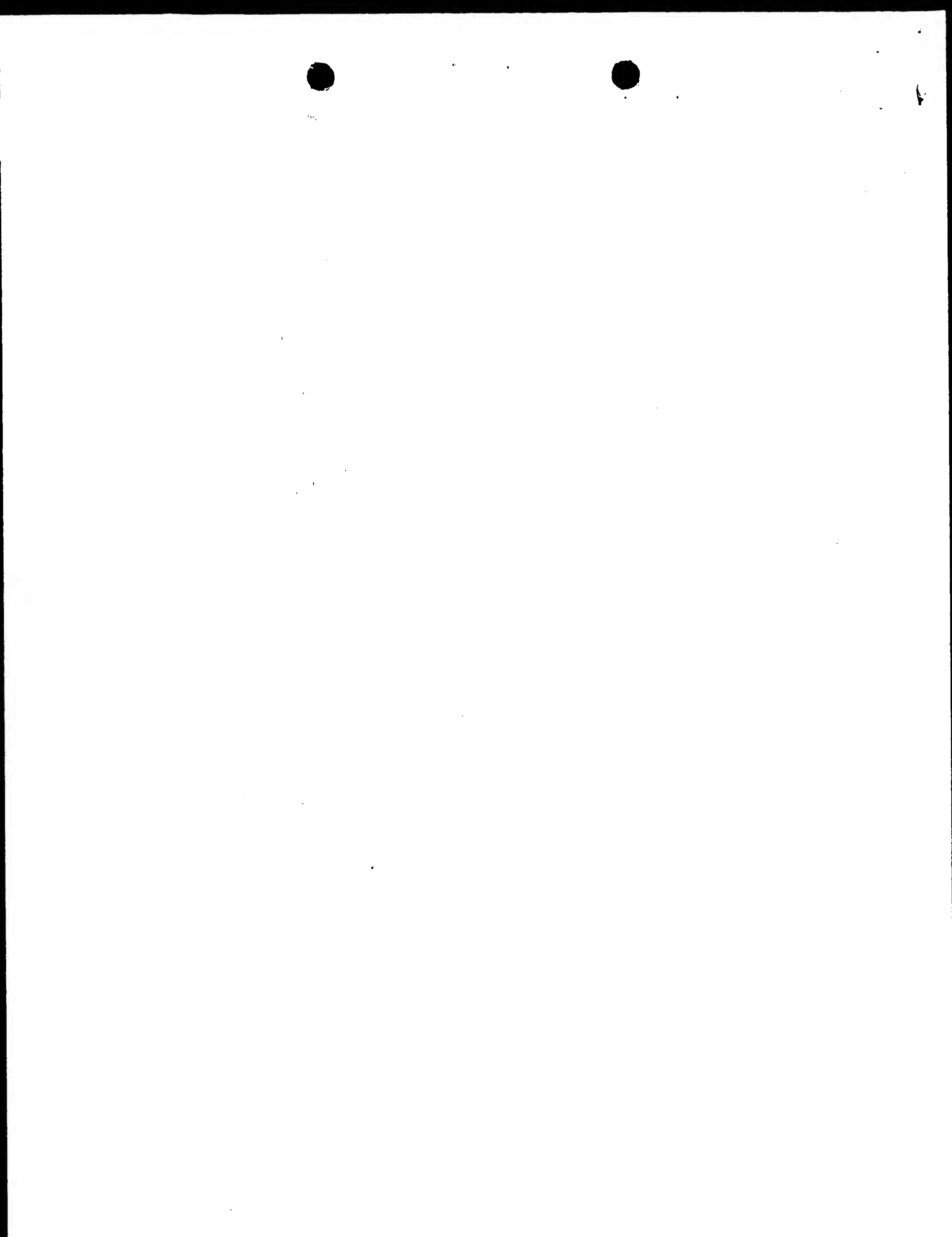
AN IMPROVED METHOD FOR PRODUCING DIISOPROPYLBENZENES BY
DISPROPORTIONATION OF CUMENE OVER BETA-ZEOLITE

Inventors: Ikai Wang
Hsinchu, TW

Tseng-Chang Tsai
Putai Town
Ciayi Hsien, TW

Applicant: Taiwan Styrene Monomer Corp.
Taipei/T'ai-pei, TW

Agents: A. Grünecker
H. Kinkeldey
W. Stockmair
K. Schumann
P. Jakob
G. Bezold
W. Meister
H. Hilgers
H. Meyer-Plath
A. Ehnold
T. Schuster
K. Goldbach



M. Aufenanger
G. Klitzsch
Patent Attorneys
8000 Munich

Petition for examination submitted in accordance with 5 [sic] 44 of the patent law.

The invention concerns a method for disproportionation of cumene in order to produce diisopropylbenzenes in the presence of a beta-zeolite catalyst, in which the beta-zeolite has been modified by precipitation of quartz.

Description

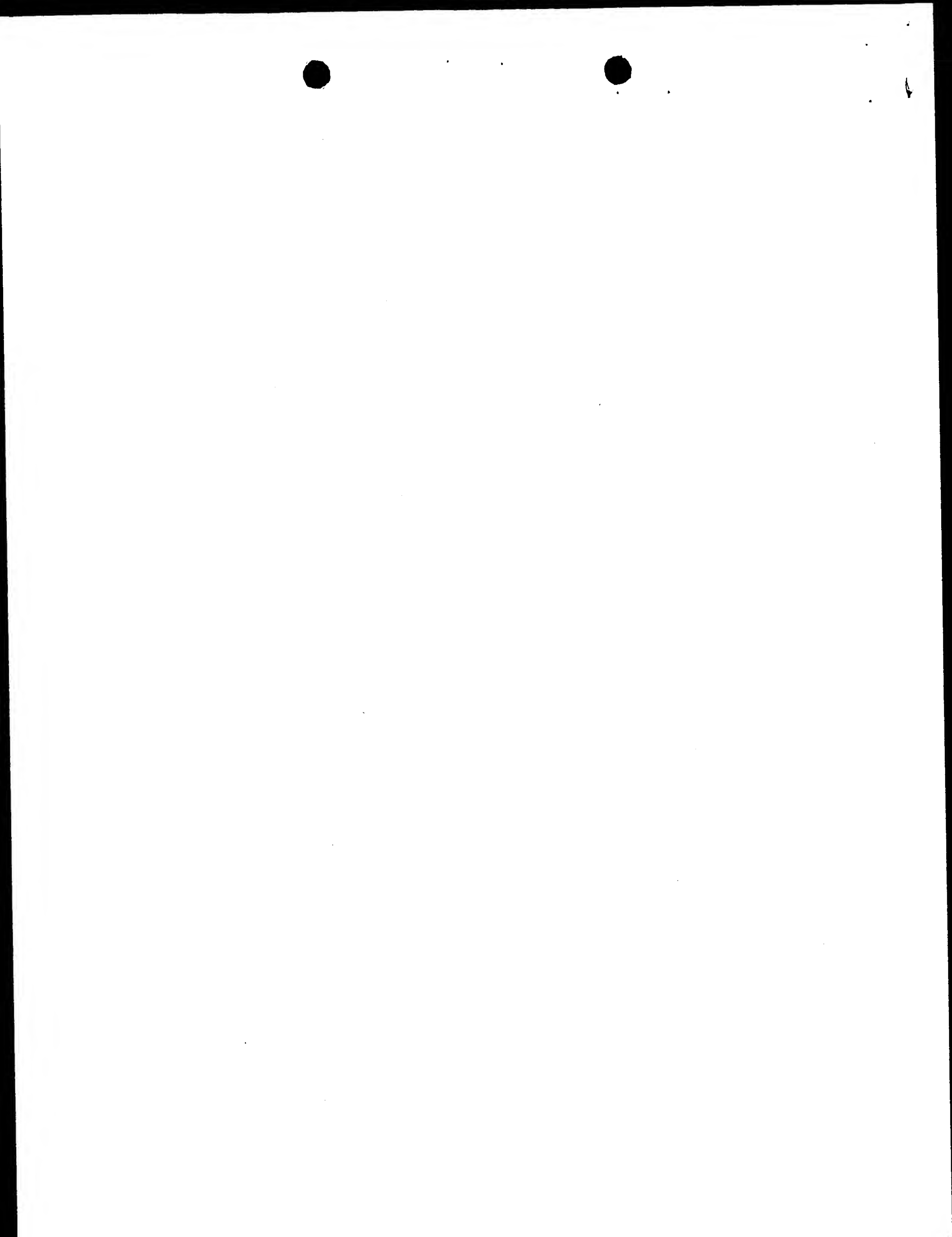
This invention concerns a method for producing diisopropylbenzenes, in particular a method for disproportionation of cumene for preparation of diisopropylbenzenes.

Diisopropylbenzenes, especially the m- and p-isomers, are important intermediate steps in the production of antioxidants, stabilizers, photodevelopers and polycarbonates. They can additionally be dehydrogenated in order to produce isopropylbenzenes that have a structure similar to the structures in the family of the styrenes. According to an article by A. Covin and J. Muse titled "Polymers from Diisopropylbenzene," Chemtech. 500 (1986), the diisopropylbenzenes are even more promising intermediate products than the styrenes, which is due to their greater variety of structural modifications. Many possibilities for application of diisopropylbenzenes have been developed, including industrial plastics, epoxy resins and polyurethanes. For this reason the stage of producing diisopropylbenzenes has drawn increasingly greater attention.

Diisopropylbenzenes can be produced in two ways. The first method is the propylation of benzene over catalysts like Freidel-Crafts, ZSM-5 and ZSM-12 catalysts. The second method is the disproportionation of cumene, in which 2 mol cumene is converted to 1 mol benzene and 1 mol diisopropylbenzene in the presence of a catalyst. In general, disproportionation has greater reaction selectivity than alkylation.

A method for producing diisopropylbenzenes in which disproportionation of cumene is carried out in the presence of an AlCl_3 catalyst is described in USSR Patent 1 92 190 (1964). The AlCl_3 catalyst not only has low selectivity for m- and p-isomers, but it also raises problems of environmental contamination.

The disproportionation of alkylbenzenes in which alkylbenzenes are disproportionated in the presence of a catalyst that is composed of hydrogen mordenite, clay and a sulfide of a group VIII metal is described in US Patent 37 80 123.



W. W. Kaeding, in his article titled "Shape-Selective Reactions with Zeolite Catalysts. VII. Alkylation and Disproportion[ation] of Cumene to Produce Diisopropylbenzenes," J. Catal. 120, 409 (1989), teaches the disproportionation reaction of cumene for production of diisopropylbenzenes in the presence of ZSM-12. ZSM-12 has better selectivity in the disproportionation reaction than AlCl_3 . However, the performance of this ZSM-12 catalyst is still not satisfactory.

A beta-zeolite catalyst with the following calculated composition is first described in US Patent 33 08 069:

//insert formula, line 34, page 2//

in which X is less than 1,

Y is greater than 5 and less than 100,

W is up to roughly 4 and

TEA is a tetraethylammonium ion.

A method using beta-zeolite to produce hydroisomerization zeolite catalysts that contain a finely distributed noble metal is described in US Patent 46 15 997.

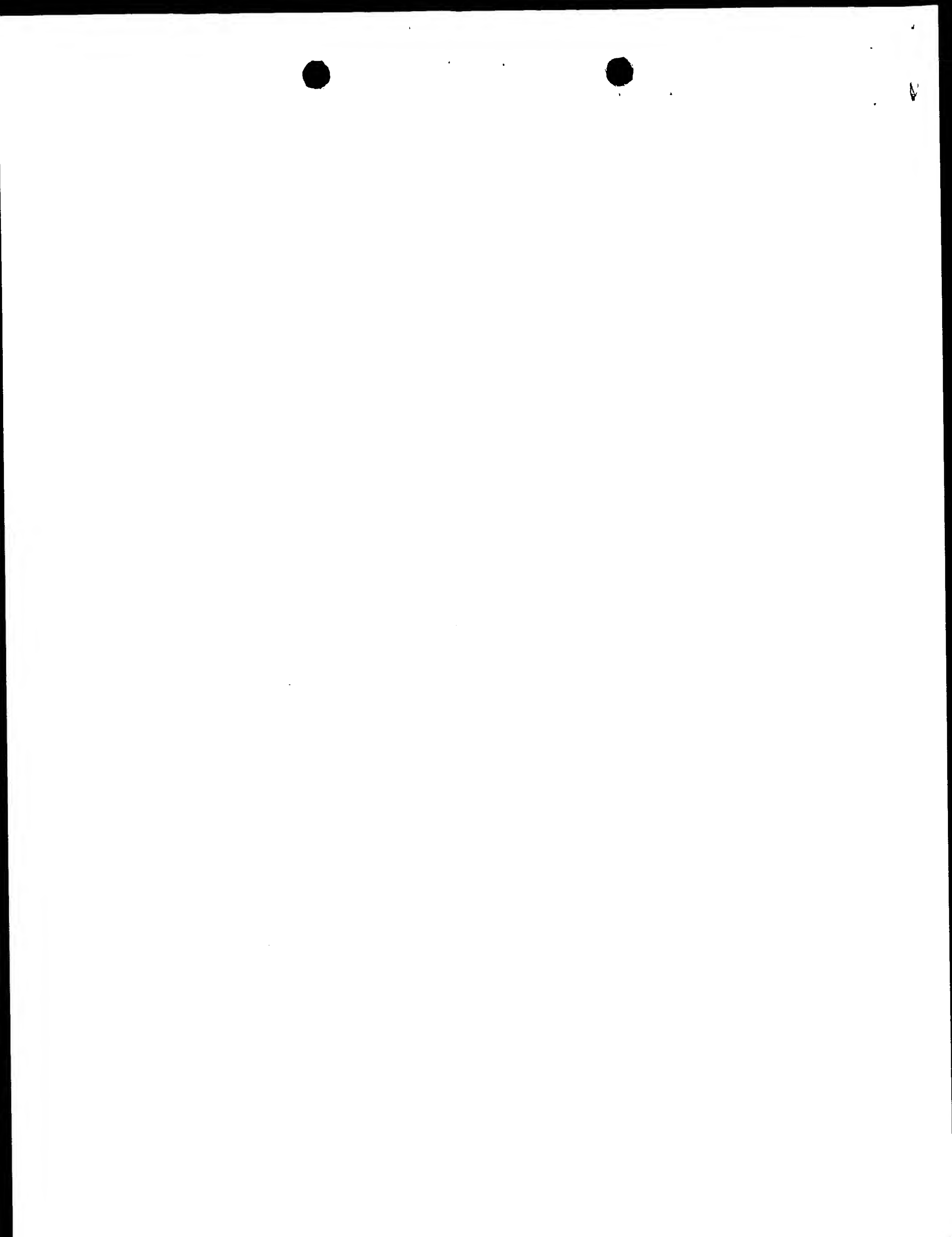
A liquid phase alkylation or transalkylation process using beta-zeolite in which polyalkylbenzenes including diisopropylbenzenes are produced by bringing an aromatic hydrocarbon into contact with a C_2 - C_4 olefin as alkylation agent in the presence of a beta-zeolite is described in US Patent 48 91 458.

It is generally assumed that a zeolite Y catalyst pretreated with steam has a higher $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio than the originally synthesized zeolite Y. For example, it is assumed in US Patent 32 92 192 that the steam-pretreated zeolite Y has higher acid strength and leads to a reduction of coke formation.

One of the inventors of this invention, Ikai Wang, and his coworker Ching-Lan Ay describe, in their article titled "Selectivation of p-Dialkylbenzenes with In-Situ Vapor Phase Modification of HZSM-5," 9th Int. Congr. Catal. (1987), pp. 324-331, an HZSM-5 catalyst with precipitated silicon, which is used in various reactions to produce p-dialkylbenzenes.

The task of this invention is to make available a modified beta-zeolite catalyst that has improved stability in the cumene disproportionation reaction for production of diisopropylbenzenes.

This task is solved in accordance with the invention by the fact that an improved beta-zeolite catalyst is made available or is characterized by the fact that the beta-zeolite contains 0.001-0.5 g deposited SiO_2 per gram.



The beta-zeolite containing the deposits is advantageously of cationic type in its hydrogenated form, and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol ratio is at least 10, and preferably it is in the range from 10 to 200.

A suitable method for modifying the beta-zeolite by deposition of silicon consists of exposing the beta-zeolite to an evaporated orthosilicate of the formula $\text{Si}(\text{OR})_4$, in which R is an alkyl group with 1-5 C atoms, so that a sufficient amount of the orthosilicate is absorbed in the beta-zeolite and this zeolite is calcined in air at a temperature from 400 to 600°C for 2-48 h.

The modified beta-zeolite catalyst can be used in the cumene disproportionation process for production of diisopropylbenzenes and has improved stability, without compensating [sic; compromising] its good disproportionation selectivity. The method includes the reaction of a charge that contains cumene in the presence of the improved beta-zeolite catalyst at a temperature of 90-250°C.

In their dependent application the inventors of this invention describe a method for disproportionation of cumene for the production of diisopropylbenzenes, that consists of the catalytic reaction of a charge containing cumene at temperatures of 90-250°C in the presence of a beta-zeolite catalyst. In this cumene disproportionation reaction 2 mol cumene are reacted with each other, which leads to the formation of 1 mol each diisopropylbenzene and benzene.

Compared to other catalysts, beta-zeolite has considerably higher activity, better selectivity and stability. Nevertheless, zeolites generally exhibit deactivation problems in the disproportionation of monoalkylbenzenes. For commercial use the catalytic stability of beta-zeolite should be increased.

In accordance with the invention beta-zeolite is modified by deposition of quartz (silica (SiO_2)) in order to increase its stability in the cumene disproportionation reaction. An appropriate amount of quartz deposition is 0.001-0.5 g of quartz per g of beta-zeolite.

The beta-zeolite used in this invention is a known synthetic crystalline aluminosilicate, which was originally described in US Patents 33 08 069 and Re [sic] 28 341, to which reference is made with regard to other details of the zeolite, its preparation and properties.

In the form as produced the beta-zeolite has the following composition:

//insert equation, line 20, page 3//

in which X is less than 1, Y is greater than 5 and less than 100, W is up to 4 and TEA is a tetraethylammonium ion. These patents also teach that when the product is heated to temperatures in a range of roughly 204-927°C (400-1700°F) the tetraethylammonium ion undergoes decomposition to a hydrogen ion. In addition, the sodium can be replaced by another metal or a hydrogen ion by using exchange techniques.

Yashima et al. show in their article titled "Transalkylation of Toluene with Trimethylbenzene on Synthetic Zeolites," J. Jpn. Petrol. Inst. 15, 487-492 (1972), that in a transalkylation study of zeolite Y and mordenite the hydrogen form develops the greatest activity among various forms of cations in the zeolites. In addition, it is also established in the above cited US Patent 48 91 458 that in its hydrogen form beta-zeolite should have superior catalytic activity. For this reason it is assumed that among the various forms of the cation in the beta-zeolites used in this invention the hydrogen form will have better catalytic activity.

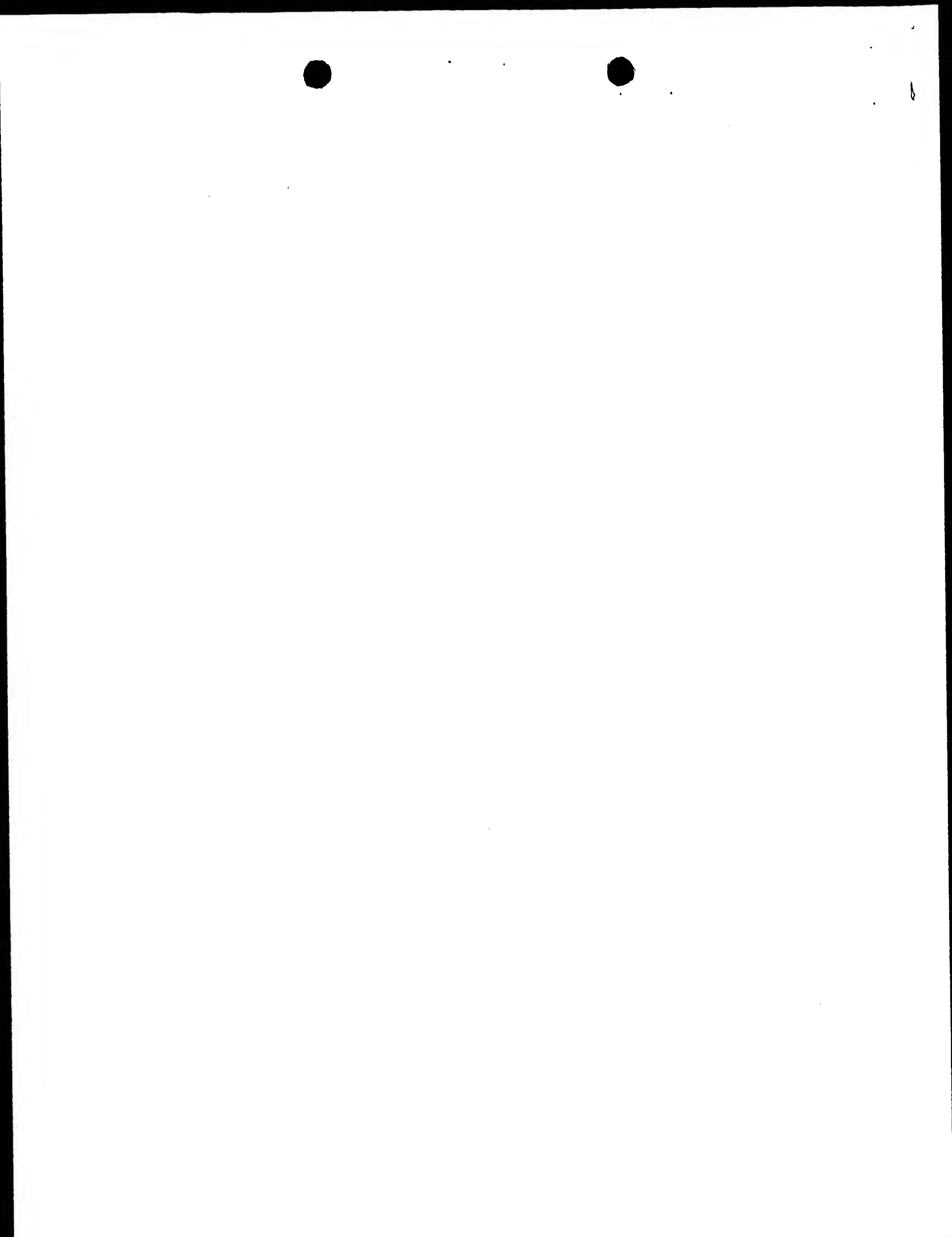
A suitable method for modifying the beta-zeolite by deposition of quartz consists of exposing the beta-zeolite to an evaporated orthosilicate of the formula $\text{Si}(\text{OR})_4$, in which R is an alkyl group with 1-5 C atoms, so that a sufficient amount of the orthosilicate is adsorbed in the beta-zeolite and this zeolite is calcined in air at a temperature of 400-600°C for 2-48 h, preferably at a temperature of roughly 450°C for roughly 6 h. The amount of deposited quartz on the beta-zeolite can be controlled by varying the exposure temperature and the exposure time.

Any solvent that can be evaporated and that is not reactive at the exposure temperature can be mixed with the orthosilicate. This solvent serves not only as a diluent, but also as an internal standard for calculating the deposition of the quartz. In addition, water molecules can be adsorbed on the active surface of the beta-zeolite in competition with the $\text{Si}(\text{OR})_4$ and partially hydrolyze the surface and in this way catalyze the decomposition of the $\text{Si}(\text{OR})_4$. This would lead to more uniform deposition of quartz on the beta zeolite. For this reason preferably an alcohol from which water molecules arise in situ at the reaction temperature due to hydration is mixed with the orthosilicate.

The disproportionation reaction of cumene to produce diisopropylbenzenes using beta-zeolite is carried out at a temperature of 100-180°C. The pressure has a lesser effect on the reaction. The reaction is normally carried out at roughly 1.01-10.13 bar (1-10 atm), preferably at atmospheric pressure. The reaction can take place in an atmosphere into which no additional gas is introduced, through which a satisfactory result can be achieved. However, nitrogen or hydrogen can be additionally introduced into the reactor system. Suitable mol ratios of added nitrogen or hydrogen to the cumene charge are between 0.05 and 10.

Any reactor system that is known in this field can be used for the present invention. In one of the preferred embodiments of this invention a continuously operated fixed bed reactor system is used and the cumene charge is supplied to the fixed bed reactor at a weight hourly space velocity (WHSV) from 0.20 to 50, preferably from 2.8 to 3.4 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$.

Details of this invention are illustrated below by the following examples:



Example 1

Preparation of the catalysts beta-zeolite, ZSM-5, H-mordenite and zeolite HY

Beta-zeolite was prepared via a hydrothermal synthesis from a mixture of SiO_2 , Al_2O_3 , NaOH, tetraethylammonium and water by the method described by Waldinger et al. in US Patent 33 08 069. The solid products of each preparation process were filtered, washed with water and dried overnight at 120°C . The products were then identified as beta-zeolite using a Siemens D-500 X-ray diffractometer. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol ratio of the products was determined to be 15.3 with the aid of an inductive coupling plasma.

The dried products were calcined in air for 4 h at 450°C . Ion exchange processes consisting of

1. Bringing the solids into contact with 1N ammonium nitrate solution at 80°C in a solid:solution ratio of 1:20 (weight) for 8 h,
 2. Filtering the solids, and
 3. Washing the solids with hot demineralized water,
- were repeated six times. The solid in which the NH_4 ions had been exchanged was then dried overnight at 120°C and calcined in air for 4 h at 450°C . The beta-zeolite in hydrogen form was then pelleted and ground to particles of 12-20 mesh.

Example 2

Disproportionation reaction of cumene

The reactions were carried out in a continuously operated fixed bed reactor system. Mixtures of 2.54 g 12-20 mesh zeolite and 4.65 g ceramic were packed into the reactor and activated in air for 6 h at 450°C . The reactor was then cooled to the desired reaction temperature by using nitrogen gas.

Cumene (Jassen Chemica) was introduced into the reactor with the aid of a dispensing pump. At the same time nitrogen was introduced into the reactor at a nitrogen/cumene mol ratio of 0.19.

Reaction products were collected at 15 min intervals and analyzed using a Hewlett-Packard 5890 gas chromatograph outfitted with a dimethylsiloxane capillary column HP Ultra 1. The reaction results and conditions are listed in Table 1, in which the conversion of cumene X_c and the selectivity of the disproportionation S_D are defined as follows:

$$X \text{ (wt\%)} = 100\% - (\text{cumene, wt\%})_p$$

$$S_D \text{ (mol/mol)} = (2 * [(\text{DPB, wt\%})_p / 162]) / (X_c / 120),$$

where $(\text{cumene, wt\%})_p$ and $(\text{DPB, wt\%})_p$ mean the composition of cumene or dipropylbenzene (DPB) in the reactor flow.

Example 3

Disproportionation reaction of cumene on improved beta-zeolite

The same reactor as in Example 2 is used; it is charged with a mixture of 2.54 g beta-zeolite from Example 1 and 4.65 g ceramic and activated in air at 450°C for 6 h. The reactor is then cooled to the modification temperature by introduction of nitrogen gas. A solution of tetraethyl orthosilicate (TEOS) of the following composition was fed to the reactor:

Components	Composition, wt%
Methanol	45.0
Toluene	48.0
Water	2.0
TEOS	5.0

The modification conditions are listed in Table 1.

The reactor flow is collected and analyzed with a gas chromatograph as described in Example 2. The toluene is not reactive below 200°C and can serve as diluent and likewise as internal standard for calculation of the TEOS conversion. The amount of quartz (SiO₂) deposition Z was determined by the following equation.

$$(\text{SiO}_2)Z = \text{WHSV} \cdot \tau/60 \cdot 60/208 \cdot [(\text{TEOS, wt}\%)_F - (\text{toluene, wt}\%)_F \cdot (\text{TEOS, wt}\%)_P / (\text{toluene, wt}\%)_P]$$

where

τ is the modification time, min;

(TEOS wt%)_F is the TEOS composition in the modification charge, wt%;

(TEOS, wt%)_P is the TEOS composition after modification, wt%;

(Toluene, wt%)_F is the toluene composition in the modification charge, wt%;

(Toluene, wt%)_P is the toluene composition after modification, wt%;

WHSV is the weight hourly space velocity of the overall modification charge, g·gcat⁻¹·k[sic; h]⁻¹.

Air was blown in after the modification procedure in order to calcine the modified beta-zeolite for 6 h at 450°C. The reactor was then cooled to the desired reaction temperature using nitrogen gas. The process steps as in Example 2 were repeated except that the beta-zeolite catalyst that was now used had been modified by deposition of quartz. The reaction conditions and results are listed in Table 1.

Table 1. Effect of quartz deposition on catalyst performance of beta-zeolite

Key:	1	Catalysts
	2	not modified
	3	SiO ₂ , g/gcat
	4	Modification conditions
	5	Temperature, °C
	6	WHSV, g/h·gcat
	7	Time, min
	8	Reaction conditions
	9	Conversion, wt%
	10	Amount of coke, g/gcat ²⁾
	11	Stability
	12	X _O , wt%
	13	Selectivity, mol/mol
	14	S _D , mol%
	15	Benzene/DPB
	16	p/m-DIPB
	17	Product yield, wt%
	18	Benzene
	19	Cumene

- 20 n-Propylbenzene
- 21 m-DIPB
- 22 p-DIPB
- 23 Other aromatics
- 24 ¹⁾ Cumene/N₂: 14.5 mol/mol; flow time 60 min
- ²⁾ Flow time: 3 h.
- ³⁾ Flow time: 1 h.

The process of deactivation of the zeolite can be expressed as an exponential law:

//insert line 56, page 5//

in which X_t is the conversion measured in the time on stream t ; X_0 is the initial conversion extrapolated to time on stream 0, and α is the decomposition exponent. The lower the value of α is, the greater the stability is.

The effects of the quartz deposition on the stability of the beta-zeolite is clearly indicated in Table 1. By controlling the modification temperature and modification time it is possible to obtain beta-zeolites with different amounts of deposited quartz. One can clearly see that the modification by deposition of silicon can increase the catalytic stability of beta-zeolite in compensation of its activity. In addition, the quartz deposition leads to an increase of the selectivity for para-diisopropylbenzene (p-DIPB), since the pore openings in the beta-zeolite are narrowed and its outer surface is degraded. The selectivity for p-DIPB is increased to a large degree for 0.14 g SiO₂/gcat deposited quartz, so that the ratio of p/m-DIPB rises to 2.23.

Claims

1. An improved method for producing diisopropylbenzenes, which includes a reaction of a charge containing cumene in the presence of beta-zeolite, which is characterized by the fact that the beta-zeolite contains 0.001-0.5 g deposited SiO₂ per g.

2. A method as in Claim 1, in which the quartz deposition is produced by exposing the beta-zeolite to an evaporated orthosilicate of the formula Si(OR)₄, in which R is an alkyl group with 1-5 C atoms, so that a sufficient amount of the orthosilicate is adsorbed in the beta-zeolite and that this zeolite is calcined in air at a temperature of 400-600°C for 2-48 h.

3. A method as in Claim 1, in which the beta-zeolite [has] an SiO₂/Al₂O₃ mol ratio from 10 to 150:1.

4. A method as in Claim 1, in which the beta-zeolite is of cationic type in its hydrogen form.

5. A method as in Claim 1, in which the reaction is carried out at temperatures from 90 to 250°C.

6. A method as in Claim 1, in which the reaction is carried out under an atmosphere to which nitrogen gas was additionally supplied, and the nitrogen/hydrocarbon charge has a mol ratio from 0.05 to 10.

7. A method as in Claim 1, in which the reaction is carried out in a continuous fixed bed reactor system.

8. A method as in Claim 7, in which the charge is fed to the reactor at a weight hourly space velocity from 0.2 to 50 g·h⁻¹·gcat⁻¹.

9. A method as in Claim 1, in which the reaction is carried out at a pressure from 1.01 to 101.33 bar.

10. A method as in Claim 1, in which the reaction is carried out at a temperature from 100 to 180°C.

